

09/700299

07.06.99

J999/2554

E K U

日本国特許

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年12月 3日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第344365号

出願人

Applicant(s):

東洋紡績株式会社

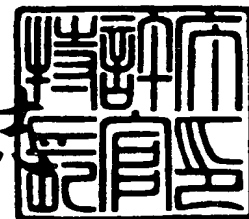
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山佐平



出証番号 出証特平11-3045013

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN98-0617

【提出日】 平成10年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/22
G02B 1/10

【発明の名称】 近赤外線吸収フィルター

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 尾道 博之

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 下村 哲生

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 小林 正典

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 横山 誠一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 柴田 稔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

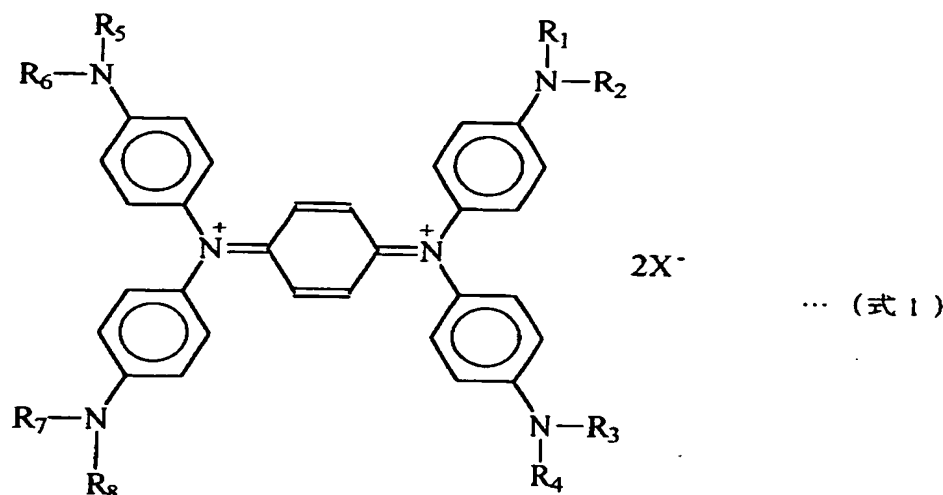
【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外線吸収フィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 近赤外線吸収色素として、少なくとも（式 1）で表わされるジイモニウム塩化合物を含み、該近赤外線吸収色素をバインダー樹脂に分散した組成物を基材上へ積層して形成される近赤外線吸収フィルターにおいて、該積層物中の残留溶剂量が 5.0 重量％以下であることを特徴とする近赤外線吸収フィルター。

【化 1】



（式中、 $R_1 \sim R_8$ は互いに相異なる水素、炭素数 1 から 12 のアルキル基を表わし、 X は SbF_6 、 ClO_4 、 PF_6 、 NO_3 またはハロゲン原子を表わす。）

【請求項 2】 近赤外線吸収色素として、さらに含フッ素フタロシアニン系化合物と、ジチオール金属錯体系化合物の両方、あるいはいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 記載の近赤外線吸収フィルター。

【請求項 3】 請求項 1 記載の該基材が透明な基材であることを特徴とする請求項 1、2 の近赤外線吸収フィルター。

【請求項 4】 請求項 3 に於いて、該透明な基材がポリエステルフィルムである近赤外線吸収フィルター。

【請求項5】 該バインダー樹脂のガラス転移温度が、利用する機器の使用保証温度以上であることを特徴とする請求項1から4記載の近赤外線吸収フィルター。

【請求項6】 プラズマディスプレイの前面に設置されることを特徴とする請求項1から5記載の近赤外線吸収フィルター

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明を属する技術分野】

本発明は、光学フィルターに関するもので、特に可視光線領域に透過率が高く、高温、高湿下に長時間放置しても性能的に安定な、近赤外線を遮断する光学フィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、熱線吸収フィルターや、ビデオカメラ視感度補正用フィルター等の近赤外線吸収フィルターには次のようなものが使われてきた。

① 燐酸系ガラスに、銅や鉄などの金属イオンを含有したフィルター（特開昭60-235740、特開昭62-153144など）

② 基板上に屈折率の異なる層を積層し、透過光を干渉させることで特定の波長を透過させる干渉フィルター（特開昭55-21091、特開昭59-184745など）

③ 共重合体に銅イオンを含有するアクリル系樹脂フィルター（特開平6-324213）

④ バインダー樹脂に色素を分散した構成のフィルター（特開昭57-21458、特開昭57-198413、特開昭60-43605など）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記の従来使用されてきた近赤外線吸収フィルターには、それぞれ以下に示すような問題点がある。

【0004】

前述①の方式では近赤外領域に急峻な吸収が有り、近赤外線遮断率は非常に良好であるが、可視領域の赤色の一部も大きく吸収してしまい、透過色は青色に見える。ディスプレイ用途では色バランスを重視され、このような場合、使用するのに困難である。また、ガラスであるために加工性にも問題がある。

【0005】

前述②の方式の場合、光学特性は自由に設計でき、ほぼ設計と同等のフィルターを製造することが可能であるが、その為には、屈折率差のある層の積層枚数が非常に多くなり、製造コストが高くなる欠点がある。また、大面積を必要とする場合、全面積にわたって高い精度の膜厚均一性が要求され、製造が困難である。

【0006】

前記③の方式の場合、①の方式の加工性は改善される。しかし①方式と同様に、急峻な吸収特性が有るが、やはり、赤色部分にも吸収が有りフィルターが青く見えてしまう問題点は変わらない。

【0007】

前記④の方式は、赤外線吸収色素として、フタロシアニン系、チオール金属錯体系、アゾ化合物、ポリメチン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、キノン系、など多くの色素が用いられている。しかし、それぞれ単独では、吸収が不十分であったり、吸収領域が狭かったりする。また、可視領域で特定の波長の吸収があるなどの問題点を有している。

【0008】

近年、薄型大画面ディスプレイとしてプラズマディスプレイが注目されているが、プラズマディスプレイからは不要な近赤外線が放出され、これが近赤外線リモコンを使う電子機器等の誤動作を起こす問題がある。従って、近赤外線を吸収する材料をプラズマディスプレイの前面の設置することが必要とされる。しかし、従来使用されてきた材料では上記のような理由で、満足なものが提供されていない。

【0009】

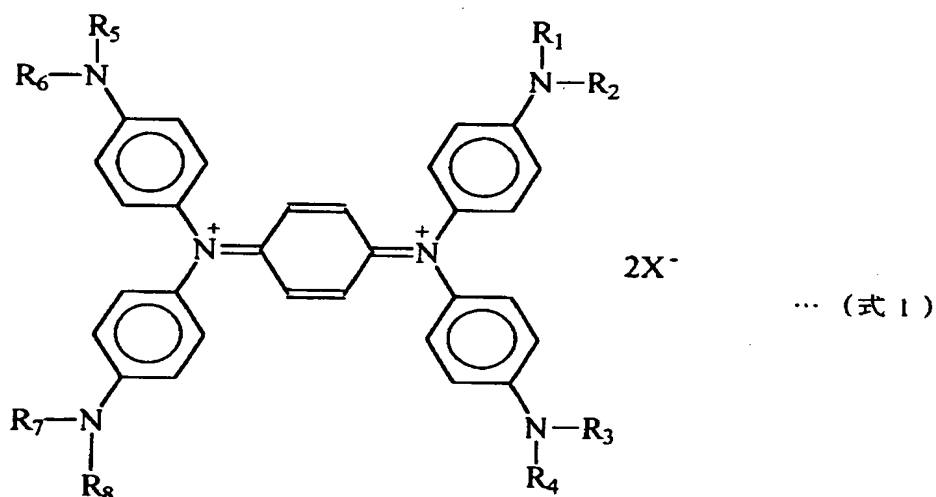
【課題を解決するための手段】

本発明は、近赤外領域に急峻な吸収があり、可視領域の光透過性が高く、且つ

、可視領域に特定波長の大きな吸収を持つことがなく、加工性及び生産性が良好で、高温または高湿下でも長時間性能的に安定な、近赤外線吸収フィルターを提供することである。即ち本発明は、近赤外線吸収色素として少なくとも(式1)で表わされるジイモニウム塩化合物を含み、該近赤外線吸収色素とバインダー樹脂から形成される近赤外線吸収フィルターにおいて、残留溶剂量が5.0重量%以下であることを特徴とする近赤外線吸収フィルターある。

【0010】

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_8$ は互いに相異なる水素、炭素数1から12のアルキル基を表わし、 X は、 SbF_6 、 ClO_4 、 PF_6 、 NO_3 またはハロゲン原子を表わす。)

【0011】

さらに詳細に記す。

本発明の近赤外線吸収フィルターは、少なくとも(式1)で表わされるジイモニウム塩化合物を含む近赤外線吸収色素とバインダー樹脂からなる。本発明の近赤外線フィルターは、近赤外線吸収色素とバインダー樹脂を溶剤に均一に分散させたコーティング液を調合し、基材上にこれをコーティングし、乾燥により溶剤を蒸発させ、バインダー樹脂膜を形成し、作製される。この際、コート層中の残留溶剂量が5.0重量%以下でなければ、高温、高湿下に長時間放置した場合、ジ

イモニウム塩化合物が化学変化し、近赤外領域の吸収が減少してしまい、十分な近赤外線遮断ができなくなってしまう。また、可視領域の吸収が大きくなり、フィルター全体が黄緑色を強く帯びてしまう。

【0012】

コート層中の残留溶剤量を5.0重量%以下にするためには、下記の(式2)～(式4)の乾燥条件を同時に満足させることが好ましい。(式2)で用いた因子の単位は、風速がm/秒、熱風温度が℃、乾燥時間が分、コート厚みがnmである。

風速×(熱風温度-20)×乾燥時間/コート厚み>48…(式2)

熱風温度: ≥80℃…(式3)

乾燥時間: ≤60分…(式4)

【0013】

本発明に用いられるジイモニウム塩化合物は、(式1)で表わされる。具体例としては、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジテトラフルオロアンチモネート、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジテトラフルオロアンチモネート、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジパークロレート、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジパークロレート、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジイソプロピルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジテトラフルオロホスフェート、N, N, N', N'-テトラキス(p-n-プロピルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ジイモニウム・ジニトレートなどが挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。これらの一部は市販品として入手可能で、日本化薬社製Kayasorb IRG-022等を好適に用いることができる。

【0014】

本発明に用いるバインダー樹脂は、本発明で用いる近赤外線吸収色素を均一に分散できるものであれば特に限定されないが、ポリエステル系、アクリル系、ポ

リアミド系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系、ポリカーボネート系樹脂を好適に用いることができる。さらに、バインダー樹脂のガラス転移温度が、利用する機器の使用保証温度以上であることが好ましい。

【0015】

本発明で、コーティング時のコーティング液に用いる溶剤は、本発明で用いる近赤外吸収色素とバインダーを均一に分散できるものであれば何でもよい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、塩化メチレン、クロロホルム、*N,N*-ジメチルホルムアミド、水等が挙げられるが、これらに限定させるものではない。

【0016】

本発明の近赤外線フィルターは、(式1)で表わされるジイモニウム塩化合物以外に、他の赤外線吸収色素を加えることもできる。特に、含フッ素フタロシアニン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物が好ましい。一例としては、前者では日本触媒社製Excolor IR-1、IR-2、IR-3、IR-4、後者では三井化学社製SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-159などが挙げられる。上記赤外吸収色素は一例であり、これらに限定されるものではない。

【0017】

本発明の近赤外線吸収フィルターは、基材上にコーティングすることにより作製されるが、その基材としても透明性が高いことはもちろん、コスト、取り扱いやすさという点で、プラスチックフィルムが好ましい。具体的には、ポリエステル系、アクリル系、セルロース系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリオレフィン系、~~ポリ塩化ビニル系、ポリカーボネート、フェノール系、ウレタン系~~樹脂フィルムなどが挙げられるが、特にポリエステル系樹脂が好ましい。

【0018】

また、本発明の近赤外線吸収フィルターでは耐光性を向上させる目的で、UV吸収剤を添加してもよい。

【0019】

本発明の赤外線吸収フィルタをプラズマディスプレイの前面に設置した場合、ディスプレイから放射される不要な近赤外線を吸収し、近赤外線を使ったりリモコンの誤動作を防ぐことができる。また可視領域の特定波長の大きな吸収がないため、ディスプレイから発せられる色調が変わらずに表現することができる。

【0020】

【実施例】

次に本発明の実施例及び比較例を示す。また、本発明で使用した特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

【0021】

<コート層中の残存溶剂量>

島津製作所製GC-9Aを用いて残存溶剂量の測定を次のように行った。試料約5mgを正確に秤量し、ガスクロマトグラフ注入口で150℃で5分間加熱トラップした後、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、及びメチルエチルケトン（MEK）の総量（A：ppm）を求めた。但し、THFとMEKはピークが重なるため、標準ピーク（トルエン）と比較し、合計値としてトルエン換算量を求めた。また、別に5cm四方に切り取った試料を秤量（B：g）後、コート層を溶剤で拭き取り、拭き取り前後の試料の重量差（C：g）を求めた。残存溶剂量は下記の（式5）を用いて算出した。

$$\text{残存溶剂量}(\%) = A \times B \times 10^{-4} / C \cdots (\text{式5})$$

【0022】

<分光特性>

自記分光光度計（日立U-3500型）を用い、波長1500～200nmの範囲で測定した。

【0023】

<環境安定性>

温度60℃、湿度95%雰囲気中でサンプルを500時間放置した後、上記記載の分光特性を測定した。

【0024】

実施例1

バインダーポリマーを以下の要領で作製した。

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

テレフタル酸ジメチル	136重量部、
イソフタル酸ジメチル	58重量部
エチレングリコール	96重量部、
トリシクロデカンジメタノール	137重量部
三酸化アンチモン	0.09重量部

を仕込み170～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を245℃まで昇温し、系の圧力1～10mmHgとして180分間反応を続け、共重合ポリエステル樹脂を得た。

【0025】

得られた共重合ポリエステル樹脂の固有粘度は0.4、ガラス転移温度は90℃であった。またNMR分析による共重合組成比は

酸成分に対して

テレフタル酸	71mol%
イソフタル酸	29mol%

アルコール成分に対して

エチレングリコール	28mol%
トリシクロデカンジメタノール	72mol%

であった。

【0026】

表1に示すような組成で、コート液を作製した。更に作製したコーティング液を厚み100μmの高透明性ポリエステルフィルム基材（東洋紡績製 コスモシヤインA4100）にグラビアロールによりコーティングし、130℃の熱風を風速5m/sで送りながら1分間乾燥した。コート層の厚さは8.0μm、コート層中の残留溶剂量は4.1重量%であった。作製した近赤外線吸収フィルターの色目は、目視ではダークグレーであった。また、図1にその分光特性を示す。図1に示すように、波長400nmから650nmまでの可視領域においては吸収が平らで、波長700nm以上では急峻な吸収があるフィルターが得られた。

得られたフィルターを60℃、湿度95%雰囲気中に500時間放置し、再度分光特性を測定したところ図2のようになり、図1と比べ分光曲線の大きな変化はなく、安定な性能を示した。

【0027】

【表1】

分類	材料	配合量
近赤外線吸収色素	ジイモニウム塩化合物 日本化薬社製 Kyasorb IRG-022	3.2重量部
	含フッ素フタロシアニン系化合物 日本触媒社製 Excolor IR-1	0.5重量部
	ジチオール金属錯体系化合物 三井化学社製 SIR-159	1.6重量部
バインダー樹脂	上記で作製したもの	440重量部
溶剤	メチルエチルケトン	490重量部
	テトラヒドロフラン	490重量部
	トルエン	490重量部
		490重量部

【0028】

実施例2

実施例1で用いたコーティング液を、厚み100 μ mの高透明性ポリエステルフィルム基材（東洋紡績製 コスモシャインA4100）にグラビアロールによりコーティングし、150℃の熱風を風速5m/sで送りながら1分間乾燥した。コート層の厚さは10 μ m、コート層中の残留溶剤量は2.0重量%であった。図3にこのフィルターの分光特性を示す。図3に示すように、波長400nmから650nmまでの可視領域においては吸収が平らで、波長700nm以上では急峻な吸収があるフィルターを得た。~~このフィルターを60℃、湿度95%雰囲気中に500時間放置し、再度分光特性を測定したところ図4のようになっ~~た。図4に示すように、図3と比べ分光曲線に大きな変化は見られず、安定な性能を示した。

【0029】

比較例1

実施例 1 で用いたコーティング液を、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の高透明性ポリエステルフィルム基材（東洋紡績製 コスモシャイン A4100）にグラビアロールによりコーティングし、 120°C の熱風を風速 5 m/s で送りながらで 1 分間乾燥した。コート層の厚さは $11\text{ }\mu\text{m}$ 、コート層の残留溶剂量は 6.5 重量%であった。目視での色目はダークグレーであった。また、図 5 にその分光特性を示す。図 5 に示すように、波長 400 nm から 650 nm までの可視領域においては吸収が平らで、波長 700 nm 以上では急峻な吸収があるフィルターが得られた。このフィルターを 60°C 、湿度 95% 雰囲気中に 500 時間放置し、再度分光特性を測定したところ、図 6 のようになった。図 6 に示すように、図 5 と比べ近赤外領域の吸収が低下し、またフィルターの色目も黄緑色に変化した。

【0030】

比較例 2

アプリケーションでコーティングした後、 80°C の熱風を風速 0.4 m/s で送りながら 30 分間乾燥した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。コート層の厚さは $18\text{ }\mu\text{m}$ 、コート層中の残留溶剂量は 5.9 重量%であった。目視での色目はダークグレーであった。また、図 7 にその分光特性を示す。図 7 に示すように、波長 400 nm から 650 nm までの可視領域においては吸収が平らで、波長 700 nm 以上では急峻な吸収があるフィルターが得られた。このフィルターを 60°C 、湿度 95% 雰囲気中に 500 時間放置し、再度分光特性を測定したところ、図 8 のようになった。図 8 に示すように、図 7 と比べ近赤外領域の吸収が低下し、またフィルターの色目も黄緑色に変化した。

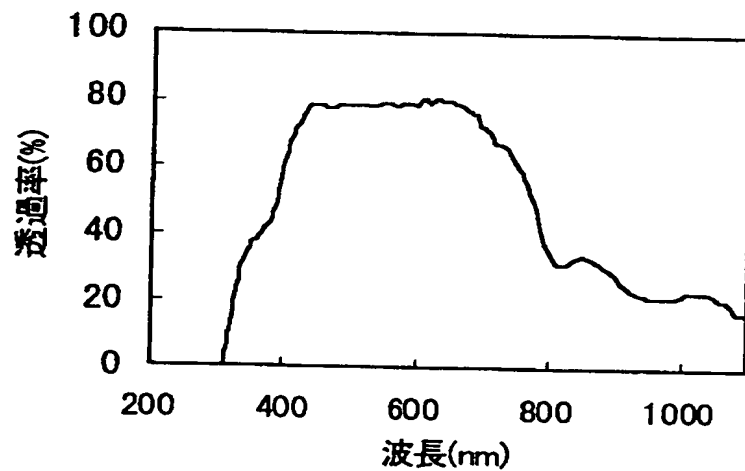
【0031】

【発明の効果】

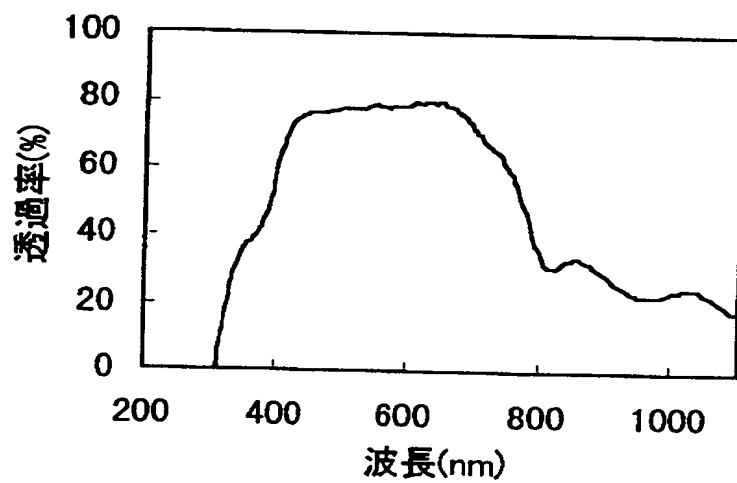
本発明の近赤外線吸収フィルターは、近赤外線領域に広く吸収を持ち、かつ、可視領域の透過率が高く特定の可視領域波長を大きく吸収することがなく、かつビデオカメラ、ディスプレイなどに使用しても色ずれが少ないため、特にプラズマディスプレイ用の近赤外線吸収フィルターとして好適である。また、環境安定性に優れ、高温、高湿下での長時間の使用に耐えうる利点がある。

【書類名】 図面

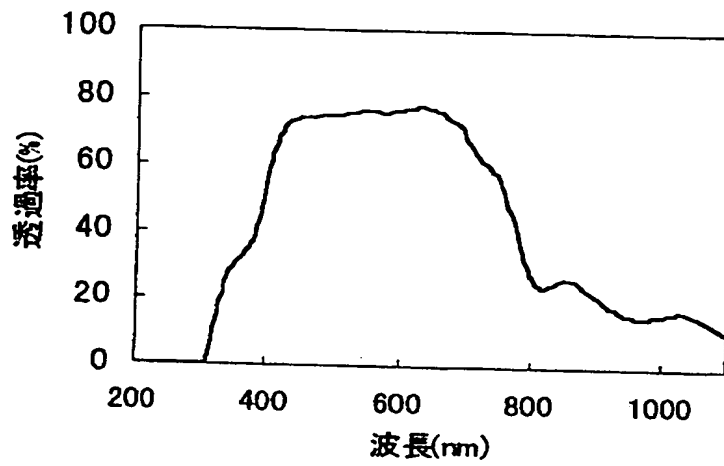
【図 1】



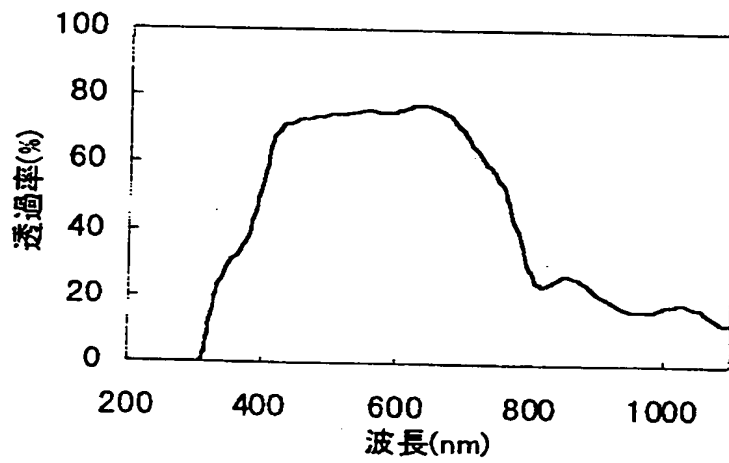
【図 2】



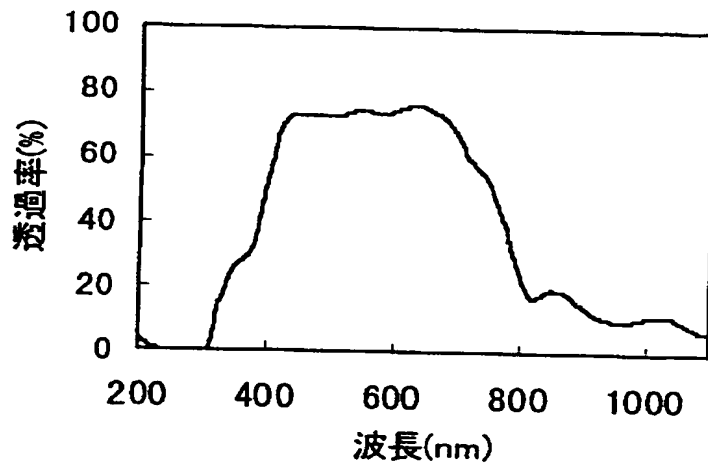
【図 3】



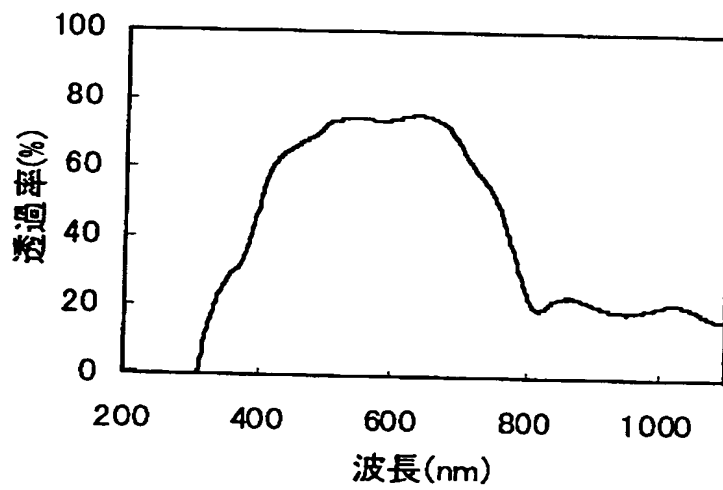
【図 4】



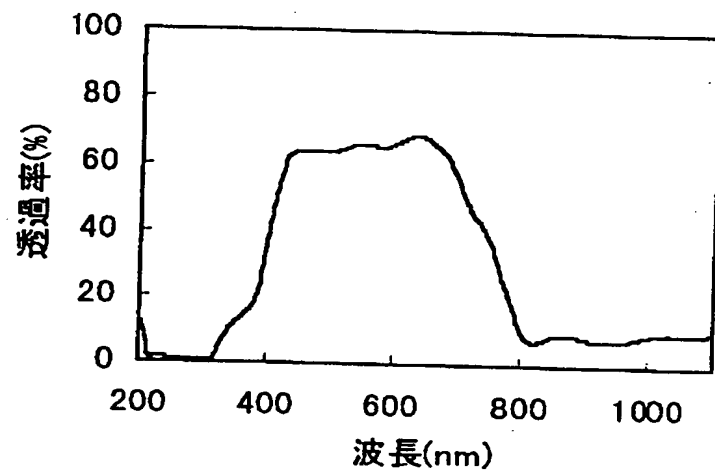
【図 5】



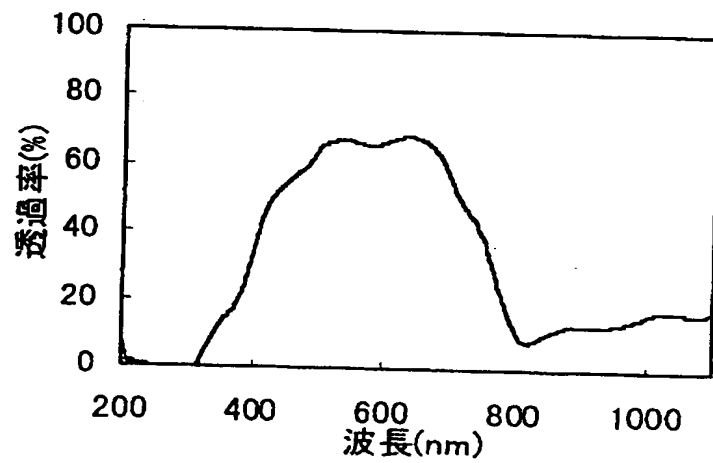
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、近赤外領域に急峻な吸収があり、可視領域の光透過性が高く、且つ、可視領域に特定の吸収を持つことがなく、更に、加工性及び生産性が良好で、高温または高湿下でも安定な性能を保つ、近赤外線吸収フィルターを提供するものである。

【解決手段】近赤外線吸収色素として、少なくとも式(1)で表わされるジイモニウム塩化合物を含み、該近赤外線吸収色素をバインダー樹脂に分散した組成物を基材上へ積層して形成される近赤外線吸収フィルターにおいて、該積層物中の残留溶剂量が5.0重量%以下である近赤外線吸収フィルター。

【効果】近赤外線領域に広く吸収を持ち、かつ、可視領域の透過率が高く、特定の可視領域波長を大きく吸収することのない近赤外線吸収フィルターが得られ、ビデオカメラ、ディスプレイなどに使用しても色ずれが少なく、特にプラズマディスプレイ用の近赤外線吸収フィルターとして好適である。また、環境安定性に優れ、高温、高湿下での長時間の使用に耐えうる。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)